ÜBER DIE

UMSETZUNG VON ACETON MIT OXALESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu BERLIN.

Von

ALFRED STEILBERG

aus Rhöndorf a./Rhein.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. 2. 1933.

Tag der Promotion: 12. 7. 1933.

460

Referenten: Prof. Dr. Binz
Prof. Dr. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN ELTERN
IN DANKBARKEIT.

Theoretischer Teil.

Die von **L. Claisen** und Mitarbeitern (B. **20**, 2188 (1887); **21**, 1142 (1888); **24**, 116 (1891) vor mehr als vierzig Jahren durchgeführte Kondensation von Aceton und Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat führt je nach den angewandten Mengen der Ausgangsstoffe zu Acetonoxalester, Acetondioxalester oder Oxalyldiaceton. Vor kurzem hat **E. Lehmann** (Habilitationsschrift, Berlin 1931) gezeigt, daß dabei neben den einfachen Umsetzungsprodukten auch höher molekulare Verbindungen entstehen, wenn man statt des Natriumäthylats metallisches Natrium als Kondensationsmittel benutzt. Die Umsetzungen verliefen aber unter anscheinend gleichen Bedingungen sehr wechselvoll und ergaben stets ein schwer entwirrbares Gemenge mehrerer Substanzen. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es nun, die Versuchsbedingungen ausfindig zu machen, unter denen aus Aceton und Oxalester wenige, wohlcharakterisierte, höhermolekulare Produkte in möglichst guter Ausbeute hervorgehen und die Konstitution der erhaltenen Stoffe zu ermitteln.

Bei der Einwirkung von einem Mol Aceton auf ein Mol Oxalester bildeten sich unter den im experimentellen Teil beschriebenen Voraussetzungen neben Acetonoxalester und Oxalyldiaceton in reichlicher Ausbeute drei höhermolekulare Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_7$, $C_{13}H_{10}O_7$ und $C_{14}H_{16}O_{10}$.

Die Verbindung $C_{13}H_{14}O_7$ wurde in zwei Modifikationen erhalten, von denen die eine Form in gelbgrünen Blättchen (Smp. 143°), die andere in rein gelben Drusen (Smp. 127°) kristallisierte. In ihrem chemischen

Verhalten stimmten beide Formen weitgehend überein, nur bei der Hydrierung machte sich ein Unterschied insofern bemerkbar, als die Drusenform schwerer hydrierbar war. Darauf ist später zurückzukommen. Beide Stoffe waren Enole von ausgeprägt saurem Charakter; sie lösten sich in wässerigen Aetzalkalien und Alcalicarbonaten mit dunkelroter Farbe, erlitten aber durch diese Agentien sofort Spaltung unter Bildung von Oxalsäure. Für die Struktur der beiden Verbindungen, die sich wahrscheinlich nur in Bezug auf ihren Enolisierungsgrad voneinander unterscheiden; kamen die Formeln I und II in Betracht, die beide in Ketoform

I $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CO . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CO . CH_3$

II $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CO . CH(CO . CH_3) . CO . CO . CH_3 . CO . CH_2 . CO . CO$

geschrieben sind. Die intensiv gelbe Farbe beider Modifikationen deutete auf eine dem Aceton-dioxalester ähnliche Struktur hin. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in der ersten Modifikation (Smp. 143°) ergab die Anwesenheit eines aktiven Wasserstoffatoms, so daß diese Modifikation als Monoenol zu formulieren wäre. Die gleiche Untersuchung ergab an der zweiten Modifikation (Smp. 127°) zwei aktive Wasserstoffatome. Diese Modifikation muß also zwei Enolgruppen besitzen. Die Formeln I und II kennzeichnen die Verbindung $C_{13}H_{14}O_7$ als Kondensationsprodukt zwischen Oxalyldiaceton und Acetonoxalester, die beide, wie eingangs erwähnt, ebenfalls bei der Umsetzung erhalten worden sind. Die beiden darin gebundenen Oxalylreste ließen sich mit Alkali zu 61.5% in Gestalt von Oxalsäure abspalten; der Rest entzog sich der Bestimmung durch Verharzung und andersartigen Verlauf der Spaltung. Um zu entscheiden, welche

von den beiden Formeln I und II für die Verbindung $C_{13}H_{14}O_7$ zutraf, mußte versucht werden, sie in den zugehörigen, gesättigten Kohlenwasserstoff überzuführen. Dabei war von vornherein wegen der Anwesenheit von sieben Ketogruppen und der dadurch bedingten Spaltbarkeit der Substanz mit großen Schwierigkeiten zu rechnen. Es wurden insgesamt zehn Reduktionsversuche unternommen. Der erste Versuch mit Jodwasserstoffsäure schlug fehl: das Umsetzungsprodukt war vollständig verharzt. Beim zweiten Reduktionsversuch wurde Natriumamalgam als Reduktionsmittel verwendet. Es entstand ein rotbraunes Oel, das annähernd der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_7$ (XV) entsprach, jedoch nicht völlig rein erhalten werden konnte. Die Wiederholung dieses Versuchs unter etwas anderen Bedingungen erbrachte ein rotbraunes Oel, das starke Enolreaktion zeigte und im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in Wasser löslich war. Es hatte die Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_8$. Die Verbindung enthielt gegenüber dem Ausgangsstoff ein Sauerstoffatom mehr, das nur in Form von Hydratwasser darin gebunden sein konnte, so daß die Formel $C_{13}H_{16}O_7 . H_2O$ (Hydrat von V) zu schreiben war. Gegenüber der Muttersubstanz wies diese Verbindung einen Mehrgehalt von zwei Atomen Wasserstoff auf.

Da trotz Anwendung eines großen Überschusses an Reduktionsmittel die Wasserstoffaufnahme nicht weitergehen wollte, wurde die Ausgangssubstanz $C_{13}H_{14}O_7$ (II) katalytisch mit Palladiummohr und Wasserstoff hydriert. Es wurden ziemlich rasch drei Mol Wasserstoff aufgenommen. Aus dem Reaktionsgut ließen sich zwei Verbindungen isolieren, von denen die erste die Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_8$ besaß und in ihren Eigenschaften mit der bei der Amalgamreduktion erhaltenen Verbindung derselben Formel übereinstimmte (Hydrat von V). Das darin gebundene Hydratwasser ließ

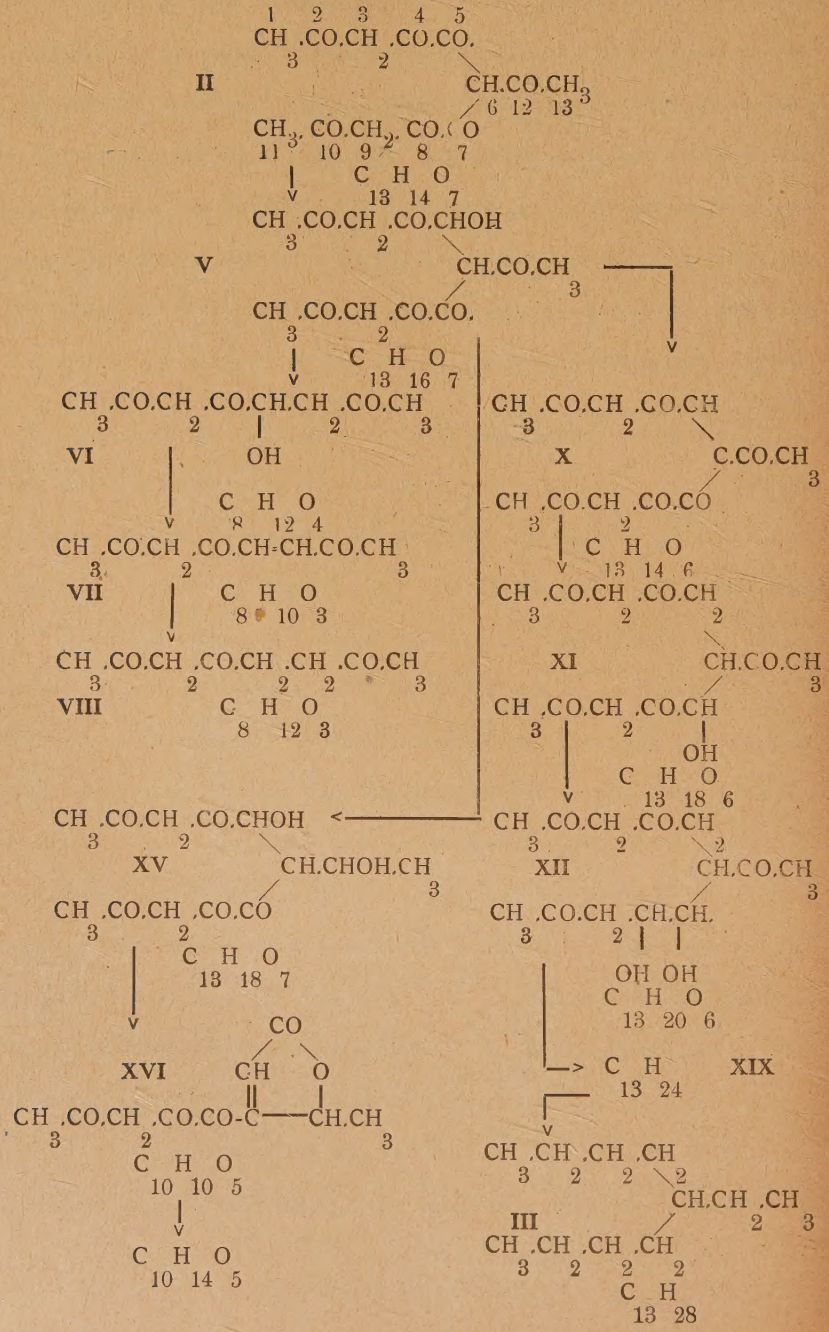
sich durch Behandlung mit Acetanhydrid abspalten. Neben der wasserfreien Verbindung, $C_{13}H_{16}O_7$ (V), die zwar noch wie die Ausgangssubstanz $C_{13}H_{14}O_7$ (II) kräftige Enolreaktion gab, aber mit Alkali keine Oxalsäure mehr abspaltete, wurde noch ein hellgelbes, zähes Oel von der Formel $C_{13}H_{18}O_7$ (XV) erhalten, das die auf $C_{13}H_{16}O_7$ (V) folgende Hydrierungsstufe des Ausgangsmaterials $C_{13}H_{14}O_7$ (II) darstellte. Das dritte bei dieser Hydrierung erhaltene Produkt war, wie auf Grund der Absorption von 3 Mol Wasserstoff zu erwarten war, weit stärker hydriert. Es kam der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_5$ sehr nahe, ohne daß es jedoch gelungen wäre, es in völliger Reinheit zu gewinnen.

Da die Hydrierung des Ausgangsstoffes $C_{13}H_{14}O_7$ (II) bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck nach Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff zum Stillstand gekommen war, wurde sie, um eine weitergehende Wasserstoffabsorption zu erzwingen, im Autoklaven hydriert. Aus dem stark verharzten Reaktionsgemisch ließen sich zwei kristallisierte Verbindungen isolieren, die beide Enolreaktion zeigten und Brom addierten. Die eine kristallisierte in gelben Nadeln, die andere in orangeroten Würfeln; beide erwiesen sich als verschiedene Modifikationen der Verbindung $C_{10}H_{10}O_5$ (XVI). Außer dieser Substanz ergab die Autoklavenhydrierung ein rotes Oel, das ebenfalls Enolcharakter, aber die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_6$ besaß und sich von der Ausgangssubstanz durch den Mindergehalt an einem Acetylrest unterschied. Beim Kochen mit Natronlauge wurde Oxalsäure abgespalten. Als Ergebnis dieser Hydrierung war eine Zerreißung der ursprünglichen Kette von dreizehn Kohlenstoffatomen festzustellen. Um dies zu vermeiden, wurde eine sechste Hydrierung im Autoklaven unter milderen Bedingungen angesetzt. Zwar war auch diesmal der

größte Teil des Reaktionsproduktes verharzt, doch ließ sich den Harzmassen ein bei 220-230° unter gewöhnlichem Druck siedender, ungesättigter Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{24}$ (XIX) (Siehe Tabelle auf Seite 8) entziehen, dessen Menge jedoch so gering war, daß eine Weiterhydrierung bis zur vollständigen Sättigung mit Wasserstoff nicht möglich war. In etwas größerer Menge wurde außerdem noch ein bei 155° unter 30 mm Druck übergehendes, schwach gelbes Oel von der Formel $C_{8}H_{12}O_{3}$ (VIII) isoliert, das deutliche Enolreaktion gab.

Nach diesen Erfahrungen schien es ratsam, die Hydrierung der Verbindung $C_{13}H_{14}O_{7}$ (II) unter gewöhnlichem Druck zu beginnen und sie dann im Autoklaven fortzusetzen. Nachdem die Wasserstoffaufnahme unter gewöhnlichem Druck - es wurden drei Mol verschluckt - beendet war, wurde ein Teil aufgearbeitet, der Rest im Autoklaven weiter hydriert.

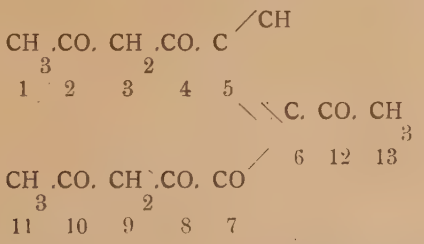
Der erste Anteil lieferte bei der Aufarbeitung als einzige Verbindung mit der ursprünglichen Kohlenstoffzahl ein rotbraunes Oel der Formel $C_{13}H_{20}O_{6}$ (XII), das Enolreaktion gab und sich von der bei der ersten Hydrierung unter gewöhnlichem Druck nicht ganz rein erhaltenen Verbindung $C_{13}H_{18}O_{5}$ durch den Mehrgehalt von einem Mol Wasser unterschied. Das bei der ersten katalytischen Hydrierung unter gewöhnlichem Druck erhaltene Oel der Formel $C_{13}H_{16}O_{7}$ (V) war nicht zu finden. Dagegen konnten die Verbindung $C_{13}H_{18}O_{7}$ (XV) und mehrere Spaltprodukte gefaßt werden, und zwar eine Verbindung der Formel $C_{10}H_{14}O_{5}$, eine zweite der Formel $C_{8}H_{12}O_{4}$ (VI), die bei dem Versuch, sie zu benzoylieren, Wasser verlor zu $C_{8}H_{10}O_{3}$ (VII). Alle beide waren mehr oder weniger zähflüssige Oele mit starker Enolreaktion.


II
V
VI
VII
VIII
XV
XVI
X
XI
XII
XIX
III
C H O
OH
OH OH

Der im Autoklaven weiter hydrierte Anteil bestand zum größten Teil aus Verharzungsprodukten, zum kleineren aus Brenztraubensäure und dem gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{28}$ (III), der in seinen Eigenschaften mit dem in der Literatur beschriebenen Kohlenwasserstoff mit „gestreckter" Kette nicht übereinstimmte. Sein Kohlenstoffgerüst konnte demnach nur entsprechend der oben angeführten Formel II gestaltet sein. Ihm ist daher die Struktur III eines 6-Äthylundecans zuzuschreiben (vergl. Übersichtstafel auf Seite 8 r. unten). Das Ausgangsmaterial $C_{13}H_{14}O_7$ (II) ist demnach das 6-Acetylundecan-2, 4, 5, 7, 8, 10-hexaon.

An Hand der auf Seite 8 gegebenen Übersicht soll nun versucht werden, die einzelnen, z. T. übereinstimmenden, z. T. voneinander abweichenden Hydrierungsergebnisse in Zusammenhang zu bringen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Ausgangsketon $C_{13}H_{14}O_7$ (II) einfach enolisiert ist, dessen Enolisierungsstelle sicherlich zwischen den Kohlenstoffatomen 5 und 6 liegt (vgl. Formel IV), denn das Kohlenstoffatom 6 ist von drei Carbonylgruppen umgeben. Diese Vorzugsstellung des Kohlenstoffatoms 6 be-

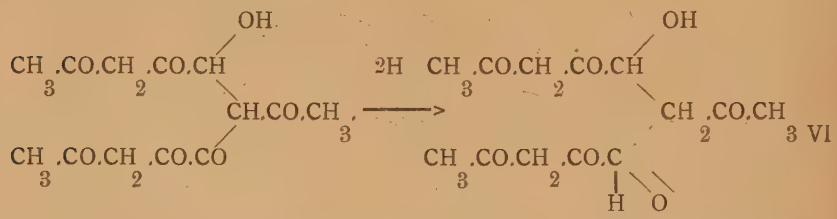
IV



deutet zugleich aber eine Stelle schwächster Bindungen im Molekül, wie aus der mit Alkali leicht eintretenden Abspaltung von Oxalsäure hervorgeht. Ebenso sicher ist anzunehmen, daß bei den Hydrierungen der Angriff des Wasserstoffs zuerst an dieser Stelle einsetzt. Daraus ist für die bei der 3. und 4. Hydrierung erhaltene Verbindung $C_{13}H_{16}O_7$ auf die For-

mel V zu schließen, die das 6-Acetylundecan-5-ol-2, 4, 7, 8, 10-pentaon darstellt.

Die weitere Einwirkung des Wasserstoffs scheint dann bei der katalytischen Hydrierung vorwiegend im Sinne einer Spaltung zwischen den Kohlenstoffatomen 6 und 7 zu erfolgen, so daß das Octan-4-ol-2,5,7-trion, $C_8H_{12}O_4$ (VI), und der Ketonaldehyd $C_5H_6O_3$, der die starken Verharzungen verursacht, entstehen:



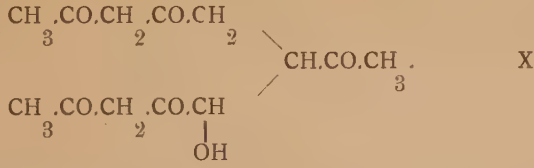
Der aus VI durch Wasserverlust hervorgehenden Verbindung $C_8H_{10}O_3$ käme dann die Struktur (VII) eines Octa-3-en-2,5,7-trions zu, und die bei der zweiten Autoklavenhydrierung erhaltene Verbindung $C_8H_{12}O_3$ vom Siedepunkt 155° (30 mm) könnte, da sie noch ein Enol war, nur Formel VIII eines Octa-2,5,7-trions haben.

Die Verbindung $C_8H_{12}O_4$ (VI) stellt die erste Hydrierungsstufe des Oxalyldiacetons, $C_8H_{10}O_4$, dar, das bei der Grundumsetzung von Aceton und Oxalester als Nebenprodukt erhalten worden war. Um einen unmittelbaren Vergleich zu ermöglichen, wurde versucht, die Verbindung $C_8H_{12}O_4$ durch Hydrierung von Oxalyldiaceton zu gewinnen. Diese Absicht wurde dadurch vereitelt, daß das Oxalyldiaceton sogleich vier Wasserstoffatome aufnahm zu $C_8H_{15}O_4$, einer Substanz, die noch Enoleigenschaften besaß und daher nur die

IX.

Struktur IX eines Octa-2,4-diol-5,7-dions haben kann.

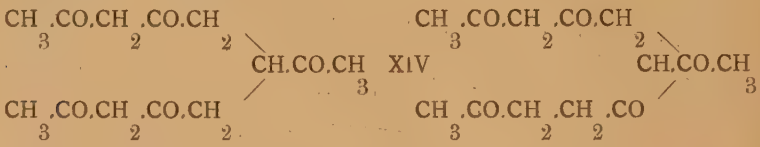
In untergeordnetem Maße muß aber die Weiterhydrierung von V so vor sich gehen, daß sich die Lage um das Kohlenstoffatom 6 stabilisiert, und das Gerüst aus dreizehn Kohlenstoffatomen erhalten bleibt, sonst könnte es nicht zur Bildung von $C_{13}H_{20}O_6$ (XII), $C_{13}H_{24}$ (XIX) und $C_{13}H_{28}$ (III) kommen. In welcher Weise diese Stabilisierung erfolgt, dafür bietet das Ergebnis der achten Hydrierung von $C_{13}H_{14}O_7$ (II) einen Anhaltspunkt. Diese Hydrierung wurde bei gewöhnlichem Druck vorgenommen und nach Aufnahme von 3/4 Mol Wasserstoff unterbrochen. Aus dem Reaktionsgemisch wurde neben viel unverändertem Ausgangsmaterial eine kristallisierte Substanz $C_{13}H_{14}O_6$ (X) gewonnen, die sich in ihrer Zusammensetzung von der Verbindung $C_{13}H_{16}O_7$ (V) durch den Mindergehalt an einem Mol Wasser unterschied, so daß man ihr die Formel X eines 6-Acetylundeca-5-en-2,4,7,8,10-pentaons erteilen muß. Der weitere Verlauf der Hydrierung konnte sich dann so abspielen, daß zuerst die Doppelbindung in X abgesättigt, dann die Carbonylgruppen in 7-Stellung zum Hydroxyl reduziert wird zu XI,



XI

womit alle Bindungen um das zentrale Kohlenstoffatom 6 gefestigt waren, so daß ein Zerfall des Moleküls an dieser Stelle unter den bestehenden Bedingungen nicht mehr möglich war. Welche von den fünf Ketogruppen beim Übergang zu $C_{13}H_{20}O_6$ dann angegriffen wird, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Die Formel XII eines 6-Acetylundeca-7,8-diol-2,4,10-trions für diese Verbindung soll nur eine der fünf Möglichkeiten darstellen,

Sie gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass sich aus ihr das Auftreten der nicht ganz rein erhaltenen Verbindung $C_{13}H_{18}O_5$ vom 4. Hydrierungsversuch durch Abspaltung von Wasser zwischen den beiden benachbarten Hydroxylgruppen zwanglos erklären läßt. Für $C_{13}H_{18}O_5$ käme dann die Formel XIII oder XIV in Betracht.



Der weitere Verlauf der Hydrierung bis zum gesättigten Kohlenwasserstoff ist vorläufig noch völlig undurchsichtig.

Zur Sicherstellung der bisherigen Ergebnisse wurde eine neue Hydrierung mit Palladiummohr und Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck vorgenommen, wobei es gelang, der Substanz 3½ Mol Wasserstoff einzuverleiben. Es waren wieder die Verbindungen $C_{13}H_{16}O_7$ (V), $C_{10}H_{14}O_5$ und $C_8H_{12}O_4$ (VI) entstanden, nur in Bezug auf die früher erhaltene Verbindung $C_{13}H_{18}O_7$ zeigte sich eine Abweichung. Statt dieser Substanz wurde eine um ein Sauerstoffatom ärmere der Formel $C_{13}H_{18}O_6$ (XI) erhalten, die eine Zwischenstufe auf dem Wege von $C_{13}H_{14}O_6$ (X) zu $C_{13}H_{20}O_6$ bildet und wahrscheinlich die Struktur XI eines 6-Acetylundeca-7-ol-2,4,8, 10-tetraons besitzt. Die Formel stimmt mit dem Enolcharakter der Substanz und ihrem Unvermögen überein, beim Kochen mit Natronlauge Oxalsäure abzuspalten.

Die Entstehung von Verbindungen mit zehn Kohlenstoffatomen läßt erkennen, daß die Anlagerung von Wasserstoff an $C_{13}H_{14}O_7$ (II) noch andere Wege gehen kann, so daß die Spaltung der Kette nicht zwischen den Kohlenstoffatomen 6 und 7 unter Bildung von $C_8H_{12}O_4$ (VI),

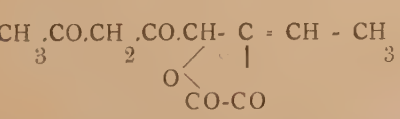
sondern zwischen 3 und 4 oder 8 und 9 eintritt.

Die Verbindungen der C_{10}-Reihe, $C_{10}H_{10}O_5$ (XVI) und $C_{10}H_{14}O_5$, können nur durch Verlust eines Acetonrestes aus $C_{13}H_{14}O_7$ (II) oder dessen 1. Hydrierungsstufe $C_{13}H_{16}O_7$ (V) entstanden sein. Das Produkt $C_{10}H_{10}O_5$ (XVI) eine orangegelbe, kristallisierte Verbindung, ist ein ungesättigtes Lacton mit Enolcharakter, das beim Kochen mit Alkali Oxalsäure abspaltet, somit einen Oxalylrest in seinem Molekülverband einschließen muß. Seine Entstehung aus $C_{13}H_{16}O_7$ (V) ist nur zu erklären mit der Annahme, daß $C_{13}H_{16}O_7$ am Kohlenstoffatom 12 weiterhydriert wird zu der Verbindung $C_{13}H_{18}O_7$ (XV), die bei der 2., 4. und 7. Hydrierung erhalten worden war.

Eine Hydrierung am Kohlenstoffatom 7 würde den in $C_{10}H_{10}O_5$ (XVI) noch vorhandenen Oxalylrest zum Verschwinden bringen, und eine Hydrierung an anderer Stelle des Moleküls zieht, wie oben gezeigt, Spaltung zwischen 6 und 7 nach sich. Dann muß einer der beiden Acetonreste entfernt worden sein. Dabei bildet sich eine Carbonsäure, die sich mit einer der beiden Hydroxylgruppen lactonisiert, während die andere Hydroxylgruppe als Wasser auftritt. Diese Reaktionen führen eindeutig zu der Formel XVI für $C_{10}H_{10}O_5$, wenn der Acetonrest beim Kohlenstoffatom 3 abspringt. Erfolgt aber Loslösung des Acetonrestes bei 9, so kann Lactonbildung in zwei Richtungen eintreten, nämlich zu XVII oder XVIII.

XVII

XVIII



Eine Entscheidung zwischen den drei Formeln kann vorläufig nicht

getroffen werden. Aus den Eigenschaften des weiter hydrierten Produktes $C_{10}H_{14}O_5$ war nur zu entnehmen, daß die Doppelbindung in $C_{10}H_{10}O_5$ aufgehoben, und eine Ketogruppe des Oxalylrestes hydriert sein mußte, so daß das Enolisierungsvermögen und der Lactonring unangetastet blieben. Die zusammen mit $C_{10}H_{10}O_5$ (XVI) bei der 5. Hydrierung entstandene Verbindung $C_{11}H_{12}O_6$ kann nur durch Abspaltung eines Acetylrestes aus $C_{13}H_{14}O_7$ (II) hervorgegangen sein, ohne daß sich sagen ließe, welche von den drei in $C_{13}H_{14}O_7$ vorhandenen Acetylresten abgesprungen ist.

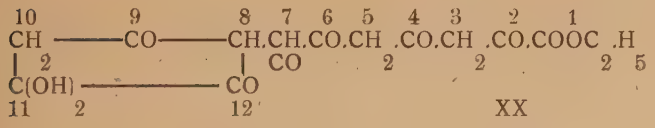
Die zehnte Hydrierung mit Palladium und Wasserstoff wurde an der gelben Modifikation von $C_{13}H_{14}O_7$ (Smp. 127°) ausgeführt. Sie ergab ebenfalls die Verbindung $C_{13}H_{16}O_7$ (V), die schon bei den verschiedenen Hydrierungen der gelbgrünen Modifikation erhalten worden war.

Die zweite bei der Grundumsetzung von Aceton mit Oxalester erhaltene Substanz war eine aus weißen, kleinen Kristallen bestehende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_7$ (Smp. 225°). Da sie nur in sehr geringer Menge entstanden war, konnte bisher nur festgestellt werden, daß sie Enolcharakter hesaß.

Die dritte, bei der Umsetzung von Aceton mit Oxalester erhaltene Substanz hatte die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_{10}$, reagierte mit Brom unter sofortiger Bromwasserstoffentwicklung und gab kräftige Enolreaktion. Die Verbindung enthielt Kristallwasser; es gelang indessen nicht, den Kristallwassergehalt unmittelbar zu bestimmen, da die Substanz sich bei der Trocknung selbst unter sehr milden Bedingungen unter Sublimation von Oxalsäure zersetzte. Auch bei der Einwirkung von Alkali trat Zerfall unter Freiwerden von Oxalsäure ein. Ein Mol des Stoffes lieferte dabei fast zwei Mol Oxalsäure. Bei der Spaltung mit Baryt ging nur ein Oxalylrest

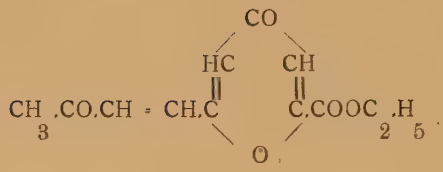
verloren unter Bildung der Verbindung $C_{12}H_{12}O_5$ (XXI) die kein Enol mehr, aber ungesättigt war und gegenüber dem Ausgangsstoff drei Mol Wasser weniger enthielt. Aus der Tatsache, daß mit Alkali zwei, mit Baryt aber nur ein Mol Oxalsäure abgespalten wurden, war zu entnehmen, daß die beiden Oxalylreste verschiedenartig gebunden sein mußten.

Weitere Einblicke in den Bau von $C_{14}H_{16}O_{10}$ eröffneten sich durch die Beobachtung, daß diese Verbindung Alkoholyse erfuhr, wobei Acetonoxalester in so reichlicher Menge abgespalten wurde, daß man annehmen mußte, die beiden durch Alkalispaltung nachgewiesenen Oxalylreste wären in der Substanz mit je einem Acetonrest verknüpft. Dieses Ergebnis führte zur Aufstellung der Formel XX für $C_{14}H_{16}O_{10}$. Die Formel kennzeichnet diese Verbindung als Kondensationsprodukt von Acetondioxalester mit Acetonmonooxalester, das nachträglich intramolekularen Ringschluß und Reduktion einer Ketogruppe erfahren hat.



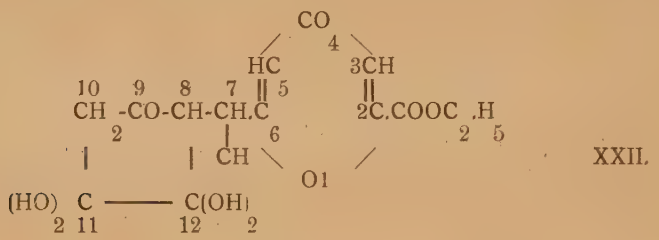
XX

Sie nimmt ein Mol Kristallwaser in Form einer hydratisierten Kotongruppe an und läßt die beiden Oxalyl- bzw. Acetonoxalylreste erkennen. Die Entstehung des Spaltproduktes $C_{12}H_{12}O_5$ aus einer Verbindung der Formel XX ließe sich aber nur mit der recht unwahrscheinlichen Annahme erklären, daß bei der Barytspaltung intramolekulare Kondensation unter Austritt von drei Mol Wasser erfolgt wäre. Dem Kondensationsprodukt müßte dann die Pyronstruktur XXI zukommen.



XXI.

Eine solche Kondensation wäre an sich sehr naheliegend und würde dem Übergang von Acetondioxalester in Chelidonsäureester entsprechen, aber diese Umwandlung kann nur in saurem Medium eintreten, in alkalischem wird der Pyronring gespalten. Diese Überlegungen führten zu der Auffassung, daß schon die Muttersubstanz von $C_{12}H_{12}O_5$, das Enol $C_{14}H_{16}O_{10}$ nicht Formel XX, sondern die Struktur eines 6-(Cyclopentatrionylcarbinol)-1,4-pyron-2-carbonsäureäthylesters der Formel XXII besitzen und zwei Mol

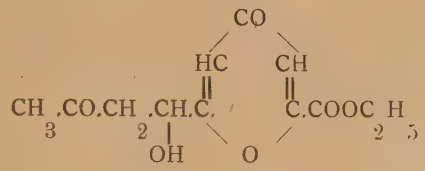


XXII.

Kristallwasser in Form der beiden hydratisierten Ketogruppen enthalten muß. Die Formel erklärt das Verhalten der Substanz in vollkommener Weise: das Enolisierungsvermögen, das Wegsublimieren von Oxalsäure schon bei sehr gelinder Temperatur im Vakuum, die Abspaltung nur eines Oxalsäurerestes mit Baryt, die schwerere Abspaltung des zweiten Oxalsäurerestes mit Natronlauge, wobei der Pyronring erst geöffnet werden muß, und die Entstehung des Spaltstückes $C_{12}H_{12}O_5$ (XXI), das kein Enol mehr ist, durch Abwanderung von Oxalsäure und Wasser. Auch die blaßgelbe Farbe der Verbindung $C_{14}H_{16}O_{10}$ (XXII) zeugte dafür, daß nur ein Oxalylrest darin gebunden war.

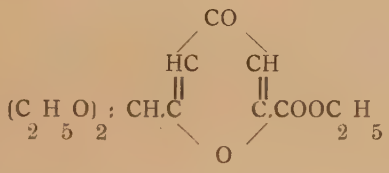
Bei der Alkoholyse von $C_{14}H_{16}O_{10}$ konnten neben großen Mengen Acetonoxalester in geringerer Menge noch zwei Stoffe isoliert werden. Die Entstehung des ersten von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{6}$ aus $C_{14}H_{16}O_{10}$ (XXII) ist so zu denken, daß zusammen mit den beiden Molekülen Kristallwasser Oxalsäure weggegangen ist, so daß das Pyronderivat XXIII, ein 6-(1-Butan-1-ol-3-on)-1,4-pyron-2-carbonsäureäthylester, entsteht.

XXIII



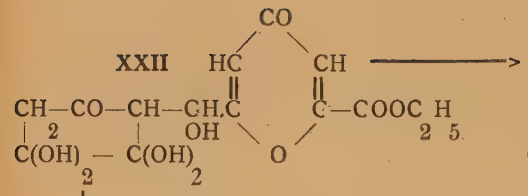
Der zweite bei der Alkoholyse gefundene Stoff hatte die Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_{6}$. Es handelt sich bei dieser Verbindung vielleicht um einen von Chelidonsäure abzuleitenden Acetalester der Formel XXIV, der durch al-

XXVI



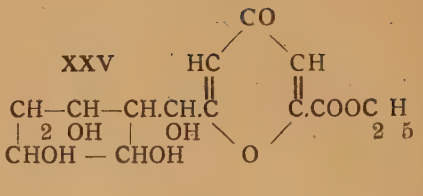
koholytische Abspaltung des Fünfringes aus $C_{14}H_{15}O_{10}$ (XXII) hervorgehen könnte, doch ließ sich seine Identität bisher nicht genau feststellen. Der Acetonoxalester ist wahrscheinlich durch alkoholytische Abspaltung des Fünfringes und dessen Öffnung entstanden.

Zur Bestätigung der für $C_{14}H_{16}O_{10}$ (XXII) bzw. $C_{14}H_{12}O_{8}.2H_{2}O$ abgeleiteten Struktur wurden mehrere Hydrierungen vorgenommen. Den Verlauf der Wasserstoffaufnahme versucht das auf Seite 18 gegebene Schema zu schildern. Die Amalgamhydrierung führte zu der Verbindung $C_{14}H_{18}O_{8}$ (XXV). Gegenüber dem Ausgangsstoff waren also sechs Atome Wasserstoff



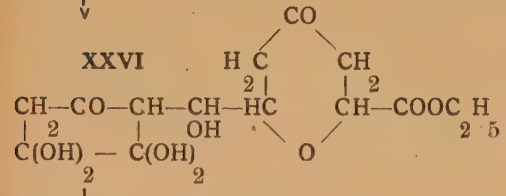
XXII

C H O
14 16 10



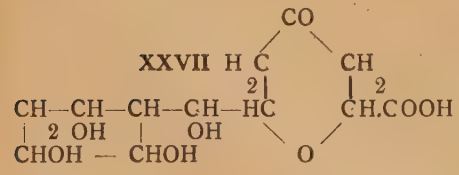
XXV

C H O
14 18 8



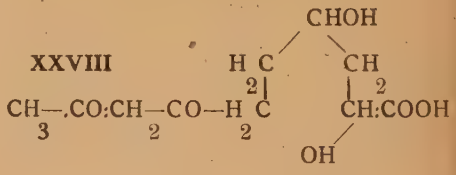
XXVI

C H O
14 20 10



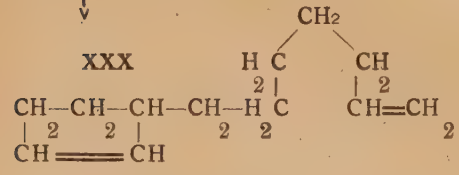
XXVII

C H O
12 18 8



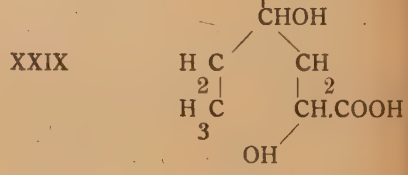
XXVIII

C H O
10 16 6



XXX

C H
12 20



XXIX

C H O
6 12 4

aufgenommen worden. Die Hydrierung mußte sich auf die Ketogruppen des am Pyronring hängenden Fünfringes beschränkt haben, denn die Substanz zeigte keine Enolreaktion mehr, und Fünfringe äußern schon bei Anwesenheit nur einer Ketogruppe starkes Enolisierungsvermögen. Dazu kommt, daß der Pyronring durch Natriumamalgam schwer angreifbar ist. Daher dürfte für $C_{14}H_{18}O_8$ die Struktur XXV eines 6-[Cyclopentatriolylcarbinol]-1,4-pyron-2-carbonsäureäthylesters zutreffen. Es war zu erwarten, daß die katalytische Hydrierung anders verlaufen würde. Insgesamt wurden drei Hydrierungsversuche durchgeführt, die so abgestuft wurden, daß der erste Versuch nach Absorption von 1 Mol Wasserstoff, der zweite nach 5 Mol und der letzte nach 4 Mol und anschließender Autoklavenhydrierung abgebrochen wurde. Der erste Versuch erbrachte neben unverändertem Ausgangsmaterial eine Verbindung $C_{14}H_{20}O_{10}$ (XXVI), die zufolge ihrer Zusammensetzung 2 Mol Wasserstoff verschluckt hatte und noch das gesamte Hydratwasser (2 Mol) der Ausgangsverbindung enthielt. Schon diese Zusammensetzung ließ vermuten, daß der Fünfring bei der Hydrierung unangetastet geblieben war, und diese Vermutung fand ihre Bestätigung in dem Enolcharakter des Hydrierungsproduktes sowie in der Eigenschaft, Oxalsäure abenso leicht abzuspalten wie die Muttersubstanz. Bei der katalytischen Hydrierung wird also zuerst der Pyronring vom Wasserstoff befallen, und das Hydrierungsprodukt muß die Struktur XXVI eines 6-[Cyclopentatrionylcarbinol]-2,3,5,6-tetrahydro-1,4-pyron-2-carbonsäureäthylesters haben.

Beim zweiten Hydrierungsversuch mit fünf Mol Wasserstoffverbrauch konnten zwei Säuren isoliert werden. Die erste hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_8$ (XXVII), enthielt also noch das Kohlenstoffgerüst der Ur-

substanz. Auch die Zahl der Sauerstoffatome war dieselbe geblieben, wenn man das Kristallwasser in $C_{14}H_{12}O_8 . 2H_2O$ abrechnet. Der Verlust der beiden Kohlenstoffatome entsteht durch Verseifung der Estergruppe. Im Vergleich zur Ausgangssubstanz sind fünf Mol Wasserstoff aufgenommen worden. Dies kommt einer bis auf die Ketogruppe und die Carboxylgruppe vollständigen Absättigung mit Wasserstoff gleich. Die Struktur XXVII einer 6-[Cyclopentatriolylcarbinol]-2,3,5,6-tetrahydro-1,4-pyron-2-carbonsäure stimmt mit allen Eigenschaften der Substanz überein. Die zweite Säure war gemäß $C_{10}H_{16}O_6$ (XXVIII) zusammengesetzt. Sie reagierte stark sauer und zeigte Enolfärbung mit Eisenchlorid. Ihre Konstitution ergab sich aus der Spaltbarkeit zu 2,4 Cioxycapronsäure (XXIX), die sich von $C_{10}H_{16}O_6$ (XXVIII) nur durch das Fehlen von zwei Acetylresten unterscheidet. Diese beiden Acetylreste bildeten hintereinandergekettet die Enolgruppe in der Säure $C_{10}H_{16}O_6$, der somit die Struktur XXVIII einer Decan-2,4-diol-7,9-Dion-1-säure zu erteilen ist. Ihre Entstehung aus $C_{14}H_{16}O_{10}$ (XXII) bzw. $C_{14}H_{20}O_{10}$ (XXVI) wäre so zu denken, daß nach Hydrierung zu XXVI vorwiegend hydrolytische Vorgänge stattfanden, und zwar Verseifung der Estergruppe, Öffnung des hydrierten Pyronringes an der Sauerstoffbrücke, wobei an den Kohlenstoffatomen 2 und 6 Hydroxylgruppen entstehen, Wasserabspaltung zwischen der neu entstehenden Hydroxylgruppe 6 und der benachbarten in 7 unter Bildung einer Ketogruppe in 7 und Ablösung des Oxalylrestes im Fünfring.

Die dritte Hydrierung wurde unter gewöhnlichem Druck begonnen und im Autoklaven fortgesetzt. Da von dem Endprodukt der Hydrierung unter gewöhnlichem Druck, der Verbindung $C_{12}H_{18}O_8$ (XXVII), bis zum gesättigten ringförmigen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{24}$ ein weiter Weg war, konnte

es nicht wundernehmen, daß das Hydrierungsprodukt stark verharzt war. Es wurden nur geringe Mengen eines zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{20}$ (XXX) und zwei sauerstoffhaltige Spaltstücke gefunden. In der Formel XXX für den Kohlenwasserstoff sind die Doppelbindungen willkürlich an die Stellen gesetzt worden, die in der Muttersubstanz am stärksten mit Sauerstoff beladen sind. Die beiden anderen sauerstoffhaltigen Spaltprodukte wurden in so geringer Menge erhalten, daß sie nicht näher untersucht werden konnten. Das erste, ein Stoff der Formel $C_{8}H_{14}O_{5}$, besaß Lactoncharakter, das zweite hatte die Zusammensetzung $C_{7}H_{14}O_{3}$.

Zusammenfassung.

Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit läßt sich dahin zusammenfassen, daß die eingangs gestellte Aufgabe, aus Aceton und Oxalester höhermolekulare Verbindungen herzustellen und ihre Konstitution zu bestimmen, gelöst worden ist. Das bei der Kondensation erhaltene 6-Acetylundecan-2,4,5,7,8,10-hexaon (II) wurde über eine Reihe von Zwischenstufen in 6-Aethylundecan (III) übergeführt. Fünf Zwischenprodukte konnten gefaßt und ihre Konstitution als 6-Acetylundecan-5-ol-2,4,7,8,10-pentaon (V) bzw. 6-[Aethan-1-ol]-undecan-5-ol-2,4,7,8-10-pentaon (XV) bzw. 6-Acetylundecan-5-en-2,4,7,8,10-pentaon (X) bzw. 6-Acetyl-undecan-7ol-2,4,8,10-tetraon (XI) bezw. 6-Acetyl-undecan-7,8-diol-2,4,10-trion (XII) festgelegt werden. Auch die bei der Hydrierung von 6-Acetylundecan-2,4,5,7,8,10-hexaon (II) auftretenden Spaltprodukte konnten als Octan -4-ol-2,5,7-trion (VI) bzw. als Octan -3-en-2,5,7-trion (VII) bzw. als Octan-2,5,7-trion (VIII) erkannt und mit der Muttersubstanz in übersichtlichen Zusammenhang gebracht werden.

Die Struktur der Verbindung $C_{14}H_{16}O_{10}$ (XXII) konnte durch Spaltungsreaktionen und durch Hydrierungen als 6-[Cyclopentatrionyl-carbinol]-1,4-pyron-2-carbonsäureäthylester bestimmt werden. Die Spaltungsreaktionen führten zu den Verbindungen $C_{12}H_{14}O_6$ (XXIII), einem 6-[-1-Butan-1-ol-3-on]-1,4-pyron-2-carbonsäureäthylester, $C_7H_{10}O_4$ (Acetonoxalester) und $C_{12}H_{12}O_5$ (XXI), einem 6-[Butan-1-en-3-onyl]-1,4-pyron-2-carbonsäureäthylester, deren Bau sich aus dem klaren Verlauf der Reaktionen ergab. Die Hydrierungen der Verbindung $C_{14}H_{16}O_{10}$ (XXII) ließen sich über 6-[Cyclopentatriolyl -carbinol]-1,4-pyron-2-carbonsäureäthylester (XXV), 6-[Cyclopentatrionyl-carbinol] -2,3, 5,6-tetrahydro-1,4-pyron-2-carbonsäureäthylester (XXVI) und 6-[Cyclopentatriolylcarbinol]-2,3,5,6-tetrahydro-1,4-pyron-2-carbonsäure (XXVII) gut verfolgen und endeten bei dem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$, der vielleicht ein 1-[-6-Heptenyl]-2-cyclopenten (XXX) darstellt. Die übrigen Hydrierungsprodukte Decan-2,4-diol-7,9-dion-1-säure (XXVIII) und Hexan-2.4-diol-1-säure (XXIX) waren Spaltstücke, deren Eigenschaften und Aufbau die für die Mutteisubstanz angenommene Struktur bestätigten.

Experimenteller Teil.

Umsetzung von Aceton mit Oxalester.

Eine Mischung von 58 g Aceton (1 Mol) und 146 g Oxalsäurediäthylester (1Mol) wurde durch einen Tropftrichter langsam zu 46 g Natriumdraht (2 Mol) unter 700 ccm absoluten Aether gegeben. Die Reaktion begann bald unter lebhaftem Sieden des Aethers. Während dessen änderte sich die Farbe über gelb nach rotbraun. Nach dem Abflauen der Reaktion wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade auf Siedetemperatur des Aethers erwärmt, bis der Kolbeninhalt gallertartig erstarrt war. Der Aether wurde im Vakuum abgesaugt, das Reaktionsprodukt durch Sieben vom unverbrauchten Natrium getrennt und in verdünnte Salzsäure eingetragen. Dabei fiel eine gelbe Verbindung $C_{13}H_{14}O_7$ (II) aus. Sie wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mehrmals aus Aceton umkristallisiert. Die Substanz bildet zwei Modifikationen: gelbgrüne Blättchen vom Schmelzpunkt 143° und hellgelbe Drusen vom Schmelzpunkt 127°. Die beiden Modifikationen lassen sich voneinander durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton, in dem die gelbe Modifikation leichter löslich ist, trennen. Beide sind leicht löslich in Aether und Essigester, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. In alkoholischer Lösung geben sie mit Eisenchlorid starke Enolreaktion. Die Ausbeute betrug 64% (auf Aceton bezogen).

0.1251 g Subst.; 0.2525 g CO_2; 0.0569 g H_2O

gef. 55.05% C; 5.09% H.

ber. 55.32% C; 5.00% H; für $C_{13}H_{14}O_7$ (II).

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol:

0.1116 g Subst.; 26,20 g Benzol; 0,080° Depression.

gef. 272; ber. 282.

Die beim Absaugen der gelben Verbindung ablaufende, salzsaure Lösung wurde mehrmals mit Aether extrahiert. Der Aetherauszug wurde über Natriumsulfat getrocknet, und der Aether im Vakuum abdestilliert. Es blieb ein dickflüssiges, braunes Oel zurück, das bald kristallisierte. Die Kristalle wurden abgesaugt und fünfmal aus Aether umkristallisiert. Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 98° Durch Lösen in Essigester und Ausfällen mit Petroläther verlor die Substanz einen Teil ihres Kristallwassers, ohne daß sich der Wasserverlust in stöchiometrischem Verhältnis darstellen ließ. Bei längerem Stehen im Vakuumexsikkator verwitterten die wasserhaltigen Kristalle. Versuche, den Gehalt an Kristallwasser durch Erhitzen in der Trockenpistole mit Aethylalkohol oder Aether als Heizflüssigkeit zu bestimmen. schlugen fehl, da die Substanz sich unter Sublimation von Oxalsäure zersetzte. Die Kristalle, deren Analyse die Formel $C_{14}H_{16}O_{10}$ (XXII) ergab, waren schwach gelb gefärbt. In alkoholischer Lösung trat mit Eisenchlorid Rotfärbung ein. Die Verbindung löste sich leicht in Aceton, Essigester, Alkohol und Wasser, etwas schwerer in Benzol, Aether und Chloroform. Die wässerige Lösung reagierte gegen Lackmus sauer und gab mit Bleiacetat ein Salz, das sich im Überschuß des Fällungsmittels löste. Die Ausbeute betrug 17.5% (auf Aceton bezogen).

3,669 mg Subst.; 6,544 mg CO_2 ; 1,641 mg H_2O.

gef. 58.63% C; 5,00% H.

ber. 48,83% C; 4,67% H für $C_{14}H_{16}O_{10}$ ($C_{14}H_{12}O_8.2H_2O$) (XXII).

Beim Lösen der abgesaugten Kristalle in Essigester blieb eine

schwerlösliche Verbindung zurück, die nach dem Absaugen aus viel Essigester umkristallisiert wurde. Sie bildete blaß hautfarfarbene Blättchen von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_7$. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 225°. Mit Eisenchlorid gab sie in alkoholischer Lösung die Enolreaktion. Die Substanz war leicht löslich in Aether, Alkohol und Aceton, schwerlöslich in Eisessig und Essigester. Ausbeute: 0,3 g

0.1481 g Subst.; 0.2769 g CO_2; 0.0521 g H_2O.

gef. 55.99% C; 3.94% H.

ber. 56.11% C. 3.62% H für $C_{13}H_{10}O_7$.

Das von den Kristallen abgesäugte Oel wurde durch Aufnehmen mit Aceton und Fällen von Verharzungsprodukten mit Aether und Petroläther gereinigt. Nach dem Eindampfen der Lösung im Vakuum wurde ein dünnflüssiges Oel erhalten, das unter vermindertem Druck destilliert wurde. Durch Rektifikation wurden folgende Fraktionen gewonnen:

1. 111° — 112° bei 16 mm

2. 114° — 119° bei 16 mm

3. 120° — 125° bei 16 mm

Die erste Fraktion bestand aus Acetonoxalester, der durch Schmelz- und Siedepunkt identifiziert wurde. Seine Menge betrug 8% der Theorie. Die zweite und dritte Fraktion enthielten Kristalle, die nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Aether bei 97° schmolzen. Auf Grund des Mischschmelzpunktes waren sie mit Acetonoxalsäure identisch.

Bei der Wiederholung dieesr Reaktion konnte noch ein anderes kristallisiertes Produkt gefaßt werden. Nach dem Abtrennen der Verbindung $C_{14}H_{16}O_{10}$ (XXII) von dem Oel wurde dieses mit Petroläther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum blieb eine

feste Substanz zurück, die beim Umkristallisieren aus Aether weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 124° bildete. Die Kristalle waren leichtlöslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwerlöslich in Petroläther. In Natronlauge lösten sie sich mit schwachroter, in Barytlauge mit dunkelroter Farbe. Die Bestimmung des Mischschmelzpunktes mit Oxalyldiaceton (Smp. 123°) zeigte keine Depression. Ausbeute: 2%, auf Aceton berechnet.

Untersuchung des 6-Acetylundecan-2,4,5,7,8,10-hexaons II ($C_{13}H_{14}O_7$).

1. Spaltung

Eine eingewogene Menge der Verbindung $C_{13}H_{14}O_7$ (Smp. 143°) wurde mit 20 ccm 15%iger Natronlauge 45 Minuten auf dem Luftbad zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung intensiv rot färbte. Nach dem Erkalten wurde mit Essigsäure angesäuert, und die abgespaltene Oxalsäure in der Wärme mit Calciumchlorid gefällt. Das Calciumoxalat wurde abfiltriert und nach dem Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure als Calciumsulfat bestimmt.

0,3888 g Subst.; 0,2308 g $CaSO_4$.

gef. 0,1526 g Oxalsäure.

ber. 0,1241 g Oxalsäure für ein Mol abgespaltene Oxalsäure.

2. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff.

1. Blätterige Modifikation (Smp. 143°)

0,2620 g Subst.

gef. 20,5 ccm Methan (760 mm; 0°).

ber. 20,8 „ „ „ für ein aktives Wasserstoffatom.

2. Drusen (Smp. 127°)

0.1570 g Subst.

gef. 24,4 ccm Methan (760 mm; 0°)

ber. 25.0 „ „ „ für zwei aktive Wasserstoffatome.

3. Hydrierungen.

a) Reduktion mit Jodwasserstoffsäure.

Zwei Portionen zu je 2 g der 1. Modifikation wurden im Bombenrohr mit je 100 g 23%iger Jodwasserstoffsäure 8 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde zunächst das Jod mit Wasserdampf abgetrieben, und der Destillationsrückstand im Vakuum eingedampft. Bei der Aufarbeitung des öligen Rückstandes zeigte sich, daß die Reduktionsprodukte vollkommen verharzt waren, so daß keine brauchbare Substanz isoliert werden konnte.

b) Hydrierungen mit Natriumamalgam.

5 g Substanz (Modifikation 1) wurden auf dem lebhaft siedenden Wasserbad mit 100 ccm Alkohol erwärmt, wobei sich die Verbindung nur teilweise löste. Dann wurden 23 g 3%iges Natriumamalgam (1 Mol H_2) in kleinen Portionen zugegeben, und das Reaktionsgemisch mit Salzsäure sauer gehalten. Während der Reaktion schlug die Farbe von gelb nach rotbraun um, und die Substanz löste sich langsam vollständig auf. Nach Verbrauch des Amalgams wurde die salzsaure Lösung ausgeäthert. Der Aether wurde über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde mit wenig Aether aufgenommen, und aus der Lösung mit Petroläther Ausgangsmaterial gefällt. Auf weiteren Zusatz von Petroläther fiel ein dunkelbraunes, zähes Oel, das aus Aether mit Petrol-

äther umgefällt wurde. Die Analyse zeigte, daß ein Gemisch vorlag wahrscheinlich von $C_{13}H_{18}O_7$ und $C_{13}H_{18}O_8$.

2.754 mg Subst.; 5.413 mg CO_2; 1.579 mg H_2O,

gef. 53.61% C; 6.41% H.

ber. 54.54% C; 6.34% H für $C_{13}H_{18}O_7$ (XV).

ber. 51.65% C; 6.00% H für $C_{13}H_{18}O_8$.

5 g der Verbindung wurden auf dem Wasserbad in 200 ccm Alkohol gelöst. Zur Lösung wurden nach und nach 120 g 3%iges Natriumamalgam (5 Mol H_2) gegeben. Das Gemisch wurde salzsauer gehalten. Während der Reaktion schlug die Farbe von intensiv gelb nach blaßgelb um. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum wurde die salzsaure Lösung mit Aether extrahiert. Die Aetherlösung wurde nicht untersucht. Der Eindampfungsrückstand der salzsauren Lösung enthielt neben Kochsalz ein Oel, das in Aceton aufgenommen wurde. Aus der eingeengten Acetonlösung wurden mit Aether Verunreinigungen ausgefällt. Auf weitere Zugaben von Aether fiel ein dunkelbraunes Oel, das durch Aufnehmen in Aceton und Fällen von Schmieren mit Aether gereinigt wurde. Beim Eindampfen der überstehenden Lösung im Vakuum blieb ein dunkelrotes Oel zurück. Die Analyse stimmte für $C_{13}H_{18}O_8$. Das Oel löste sich leicht in Aceton und Alkohol, schwerer in Wasser und gab die Enolreaktion. Ausbeute: 2,3 g.

0,1615 g Subst.; 0,3044 g CO_2; 0,852 g H_2O,

gef. 51.41% C; 5.90% H.

ber. 51.65% C; 6.00% H für $C_{13}H_{18}O_8$ ($C_{13}H_{16}O_7 \cdot H_2O$). (V)

c) Katalytische Hydrierungen.

In zwei Ansätzen wurden je 5 g Substanz in 500 ccm Alkohol gelöst und mit Palladiummohr als Katalysator in der Schüttelbirne hydriert. Es wurden 1100 bzw. 1200 ccm Wasserstoff (3 Mol) aufgenommen. Die Reaktionsprodukte wurden gemeinsam aufgearbeitet, Der Alkohol wurde im Vakuum abdestilliert, und das zurückgebliebene, rotbraune Oel erst mit Petroläther und dann mit Aether extrahiert. Der Petrolätherauszug wurde nach dem Eindampfen im Vakuum mit Aether digeriert, wobei er sich zum größten Teil löste. Der ätherlösliche Anteil wurde mit dem Aetherauszug vereinigt. Der ätherunlösliche Teil wurde verworfen. Aus der ätherischen Lösung wurden mit Petroläther harzige Verunreinigungen ausgefällt, und die überstehende Lösung im Vakuum eingedampft. Der rote, ölige Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, die wässerige Lösung filtriert und im Vakuum eingedampft. Als Rückstand blieb ein zähflüssiges, rotbraunes Oel der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_8$. Es löste sich leicht in Aether, Aceton, Chloroform und Alkohol, schwerer in Wasser. Mit Eisenchlorid trat Rotfärbung ein. Ausbeute: 2,3 g.

3.347 mg Subst.; 6.331 mg CO_2; 1.902 mg H_2O.

gef. 51.59% C; 6.36% H.

ber. 51.31% C; 6.62% H für $C_{13}H_{20}O_8$.

ber. 51.65% C; 6.00% H für $C_{13}H_{18}O_8$.

Die Analyse stimmte zwar für $C_{13}H_{18}O_8$, doch zeigte die umstehend beschriebene Wasserabspaltung, daß die Substanz nicht einheitlich zusammengesetzt war; sondern aus einem Gemisch von $C_{13}H_{18}O_8$ und $C_{13}H_{20}O_8$ bestand. Die in Wasser ungelösten Teile wurden nach dem Aufnehmen in

Aether durch Ausfällen von Schmieren mit Petroläther gereinigt. Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum blieb ein zähflüssiges Oel zurück, das mehrmals durch Umfällen aus ätherischer Lösung mit Petroläther gereinigt wurde. Die Analyse gab kein eindeutiges Resultat. Das Oel war leichtlöslich in Aceton und Alkohol, schwerlöslich in Aether und gab die Enolreaktion mit Eisenchlorid. Ausbeute: 2,4 g

3.218 mg Subst.; 7.083 mg CO_2; 2.030 mg H_2O.

gef. 60.03% C; 7.06% H.

ber. 61.42% C; 7.14% H für $C_{13}H_{18}O_5$.

Wasserabspaltung aus $C_{13}H_{18}O_8$ (Hydrat von V)

3.5 g der Verbindung wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und mit 1.2 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde der Kolbeninhalt mit Wasser durchgeschüttelt, die Chloroformlösung abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und dann im Vakuum eingedampft. Der dunkelrote, ölige Rückstand wurde mit Aether aufgenommen und nach dem Ausfällen von Schmieren mit Petroläther durch weitere Zugaben von Petroläther ein rotes, zähflüssiges Oel erhalten. Die Analyse stimmte nicht gut für die Formel $C_{13}H_{16}O_7$ (V) (Ein besseres Resultat auf Seite 39). Das Oel löste sich leicht in Soda, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Aether. Beim Erhitzen mit Alkalien wurde keine Oxalsäure und keine Essigsäure abgespalten. Die Enolreaktion war positiv.

Ausbeute: 0,8 g

0.1498 g Subst.; 0.3047 g CO_2; 0.0822 g H_2O.

gef. 55,47% C; 6,14% H.

ber. 54,93% C; 5,67% H für $C_{13}H_{16}O_7$ (V).

Die über diesem Oel stehende Lösung wurde im Vakuum eingedampft, und der Rückstand durch Umfällen aus ätherischer Lösung mit Petroläther gereinigt. Das ausgefallene hell-gelbe, zähflüssige Oel von der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_7$ (XV) war leichtlöslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerlöslich in Aether. In Natronlauge löste es sich mit roter Farbe. Beim Kochen mit Lauge wurde weder Oxalsäure noch Essigsäure abgespalten. In alkoholischer Lösung trat mit Eisenchlorid Rotfärbung ein. Ausbeute: 1,7 g

0,1120 g Subst.; 0,2209 g CO_2; 0,0624 g H_2O.

gef. 54,67% C; 6,34% H.

ber. 54,54% C; 6,34% H für $C_{13}H_{18}O_7$ (XV).

10 g Substanz wurden in 2%iger alkoholischer Lösung im Rührautoklav bei 20 atm. Anfangsdruck und Zimmertemperatur mit Palladiummohr als Katalysator zwei Tage lang hydriert. Am dritten Tage wurde die Reduktion bei 50° fortgesetzt. Dann wurde der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert, und mit Petroläther Verharzungsprodukte ausgefällt. Beim Eindampfen der klaren Lösung im Vakuum blieb ein rotbraunes Oel zurück, das mit Kristallen durchsetzt war.

Die Kristalle wurden durch Absaugen von dem Oel getrennt und mehrmals aus viel Aether umkristallisiert Die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_{10}O_5$. Die Verbindung kristallisierte in Würfeln und in Nadeln, doch gingen beim Umkristallisieren die Würfel in Nadeln über. Die Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 97°. Die Substanz war leichtlöslich in Chloroform und Wasser, schwerlöslich in Aether und Aceton. In Natron-

lauge löste sich mit roter Farbe. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure fiel mit Bleiacetat ein orangefarbenes Bleisalz. Aetherische Bromlösung wurde entfärbt, mit Eisenchlorid trat Rotfärbung ein. Beim Kochen mit Natronlauge wurden große Mengen Oxalsäure abgespalten. Ausbeute: 1,5 g

3.442 mg Subst.; 7.212 mg CO_2; 1.488 mg H_2O.

gef. 57.15% C; 4.84% H.

ber. 57.14% C; 4.79% H für $C_{10}H_{10}O_5$ (XVI).

Molekulargewichtsbestimmung in Campher:

0.0130 g Subst.; 0.1976 g Campher; 13° Depression.

gef. 202; ber. 210 für $C_{10}H_{10}O_5$.

Das von den Kristallen abgesaugte Oel wurde in Aceton aufgenommen und durch Versetzen mit Aether und Petroläther aufgehellt. Die klare Lösung wurde dekantiert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in Aether aufgenommen, und aus der Lösung mit Petroläther ein dunkelrotes, zähflüssiges Oel gefällt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_6$. Die Verbindung war leichtlöslich in Alkohol und Aceton, schwer in Aether. Sie spaltete beim Kochen mit Natronlauge Oxalsäure ab und gab die Enolreaktion mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung. Ausbeute: 4 g

3.480 mg Subst.; 7.013 mg CO_2; 1.628 mg H_2O.

gef. 54.96% C; 5.23% H.

ber. 55.00% C; 5.04% H für $C_{11}H_{12}O_6$.

20 g Substanz wurden in 500 ccm Essigsäureäthylester bei 10 Atm. Anfangsdruck und 70° am Palladiumkontakt hydriert. Nach zwei Tagen wurde der Ester im Vakuum abdetilliert, das zurückgebliebene, rotbraune Oel durch Aufnehmen in Aceton und Fällen von Verharzungsprodukten

mit Aether und Petroläther gereinigt. Die klare Lösung wurde im Vakuum eingedampft, und die Hydrierung mit 15 g des roten, zähen Oeles in 500 ccm Alkohol bei 10 Atm. Anfangsdruck und 135° mit Palladiummohr als Katalysator fortgesetzt. Nach drei Tagen wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das zurückgebliebene, hellgelbe Oel wurde in Aether gelöst und durch Fällen von harzigen Verunreinigungen mit Petroläther gereinigt. Die Lösung wurde nach dem Dekantieren weiter mit Petroläther versetzt, wobei ein dünnflüssiges, rotbraunes Oel ausfiel. Die überstehende Lösung wurde im Vakuum eingedampft.

Das ausgefallene, dünnflüssige Oel wurde im Vakuum destilliert. Zwischen 150° und 155° bei 30 mm ging als Hauptfraktion ein dünnflüssiges, gelbes Oel über mit schwach terpentinähnlichem Geruch. Die Analyse stimmte für $C_8H_{12}O_3$. Die Verbindung war leicht löslich in Essigester, Alkohol und Aceton, schwerlöslich in Aether. Mit Eisenchlorid trat in alkoholischer Lösung Rotfärbung ein. Ausbeute 1,2 g

0.1493 g Subst.; 0.3377 g CO_2; 0.1040 g H_2O.

gef. 61.69% C; 7.79% H.

ber. 61.54% C; 7.75% H für $C_8H_{12}O_3$ (VIII).

Der Rückstand der eingedampften Lösung war ein schwachgelbes, zähes Oel, das unter gewöhnlichem Druck destilliert wurde. Nach einem geringen Verlauf ging die Hauptfraktion zwischen 220° und 230° über. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{13}H_{24}$. Das Oel war löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Petroläther und entfärbte ätherische Bromlösung. Ausbeute: 0,1 g

2.761 mg Subst.; 8.736 mg CO_2; 3.257 mg H_2O.

gef. 86.29% C; 13.20% H.

ber. 86.66% C; 13.43% H für $C_{13}H_{24}$ (XIX).

5 g Substanz wurden in 400 ccm Alkohol gelöst und mit Palladium als Katalysator in der Schüttelbirne bei Wasserbadtemperatur hydriert. (Aufgenommen wurden 1300 ccm Wasserstoff 3 Mol). Die ursprünglich gelbe Lösung färbte sich dabei rot. Die Hydrierung wurde in der gleichen Weise mit 10 g Substanz in 500 ccm Alkohol wiederholt. Es wurden 2550 ccm Wasserstoff (3 Mol) verbraucht. Die Reaktionsprodukte wurden nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum gemeinsam aufgearbeitet. Das zurückgebliebene, rote Oel wurde zuerst mit Petroläther, dann mit Aether und schließlich mit Aceton (Acetonextrakt I) ausgezogen.

Aufarbeitung des Petrolätherextraktes.

Nach dem Abdampfen des Petroläthers im Vakuum blieb ein rotes Oel zurück. Es löste sich leicht in Alkohol, Aceton, schwerer in Aether und Petroläther und beim Erwärmen in Wasser. Die Analyse stimmte für die Formel $C_{13}H_{20}O_6$. Es entfärbte ätherische Bromlösung, reduzierte momentan ammoniakalische Silbernitratlösung und gab mit Eisenchlorid eine rote Färbung. Beim Erhitzen mit Natronlauge wurde Oxalsäure abgespalten. Ausbeute: 1,6 g

0.2712 g Subst.; 0.5678 g CO_2; 0.1804 g H_2O.

gef. 57.10% C; 7,43% H.

ber. 57.35% C; 7.41% H für $C_{13}H_{20}O_6$ (XII).

Aufarbeitung des Aetherextraktes.

Beim Eindampfen der Aetherlösung im Vakuum blieb ein rotes, zähflüssiges Oel zurück, das in Wasser aufgenommen wurde. Nach dem Abfiltrieren von Verharzungsprodukten wurde die Lösung im Vakuum zur

Trockne verdampft. Der ölige Rückstand wurde nochmals mit Aether behandelt, wobei er sich nur zum Teil löste. Der nicht gelöste Anteil wurde in Aceton aufgenommen (Acetonextrakt II). Die ätherische Lösung wurde im Vakuum eingedampft, wobei ein rotes Oel erhalten wurde. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_5$. Die Verbindung war leichtlöslich in Alkohol, Aether, Aceton, schwerer in Wasser. Sie entfärbte ätherische Bromlösung unter Bromwasserstoffentwicklung, wobei ein intensiv rotes Oel ausfiel. Die Enolreaktion mit Eisenchlorid war positiv. Ausbeute: 1,5 g

0,1884 g Subst.; 0.3894 g CO_2; 0.1089 g H_2O.

gef. 56.37% C; 6,41% H.

ber. 56.07% C; 6.59% H für $C_{10}H_{14}O_5$.

Aufarbeitung des Acetonextraktes I.

Aus der Acetonlösung wurden mit Aether und Petroläther Schmieren ausgefällt, und die überstehende Lösung im Vakuum eingedampft. Es blieb ein rotes Oel von der Formel $C_{13}H_{18}O_7$ zurück. Die Substanz war leichtlöslich in Aceton und Alkohol, schwerer in Aether und Wasser. Alkali löste mit roter Farbe und Eisenchlorid gab Rotfärbung. Eigenschaften und Zusammensetzung stimmten mit den auf Seite 31 für die Verbindung $C_{13}H_{18}O_7$ beschriebenen überein. Ausbeute 1,3 g.

Aufarbeitung des Acetonextraktes II.

Aus dem Auszug wurde mit Aether und Petroläther ein hellrotes Oel gefällt, das im Autoklaven weiterhydriert wurde (s. S. 36). Die überstehende Lösung wurde im Vakuum eingedampft nnd dabei ein rotbraunes Oel gewonnen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_8H_{12}O_4$ (VI). Das Oel löste sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Aether. In

alkoholischer Lösung gab es mit Eisenchlorid Rotfärbung. Ausbeute: 0,8 g

0.1285 g Subst.; 0.2627 g CO_2; 0.0805 g H_2O.

gef. 55.67% C; 7.01% H.

ber. 55.81% C; 7.03% H für $C_8H_{12}O_4$ (VI).

Versuch zur Benzoylierung von $C_8H_{12}O_4$.

0.5 g der Verbindung wurden in 70 ccm Pyridin gelöst und mit 0.5 g frisch destilliertem Benzoylchlorid (1 Mol) in der Kälte versetzt. Zum Reaktionsgemisch wurden noch 30 g wasserfreie Soda gegeben. Nach sechsstündigem Stehen wurde unter Kühlung verdünnte Schwefelsäure zugegeben, und die Lösung ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Aether im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit wenig Aether aufgenommen, und aus der Lösung mit Petroläther ein rotbraunes Oel gefällt. Die Analyse stimmte für die Formel $C_8H_{10}O_3$ (VII). Die Verbindung löste sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Pyridin. Aetherische Bromlösung wurde ohne Bromwasserstoffentwicklung entfärbt. Die Enolreaktion war in alkoholischer Lösung positiv.

Ausbeute 0,2 g

3.016 mg Subst.; 6.896 mg CO_2; 1.786 mg H_2O.

gef. 62.36% C; 6,62% H.

ber. 62.33% C; 6.54% H für $C_8H_{10}O_3$ (VII).

Hydrierung im Autoklaven.

2 g der Fällung aus dem Acetonextrakt II wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und mit Palladium als Katalysator im Rührautoklaven bei 15 Atm. Anfangsdruck und 110° hydriert. Nach 12 Stunden wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in Aceton aufge-

nommen, und die Lösung durch Ausfällen von Schmieren mit Aether und Petroläther aufgehellt. Die überstehende Lösung wurde im Vakuum eingedampft, und der Rückstand mit Aether behandelt, wobei er sich teilweise löste. Das Ungelöste wurde mit Aceton aufgenommen.

Die Lösung wurde im Vakuum eingedampft, und aus dem Rückstand mit Petroläther ein fast farbloses, zähflüssiges Oel extrahiert. Der Auszug wurde im Vakuum eingedampft. Die Analyse stimmte für die Formel $C_{13}H_{28}$ (III). Das Oel löste sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Petroläther. Der Kohlenwasserstoff wurde in Eis-Kochsalzmischung nicht fest. Ausbeute: 0,1 g

0.0609 g Subst.; 0.1888 g CO_2; 0.0853 g H_2O.

gef. 84.55% C; 15.67% H.

ber. 84.74% C; 15.32% H für $C_{13}H_{28}$ (III).

Aufarbeitung der Acetonlösung.

Aus der Acetonlösung wurden mit Aether und Petroläther Schmieren ausgefällt. Aus der Lösung wurde durch Eindampfen im Vakuum ein rotbraunes Oel erhalten von der Zusammensetzung $C_3H_4O_3$. Die Substanz stimmte in ihren Eigenschaften mit Brenztraubensäure überein.

Ausbeute: 0,4 g.

5 g Substanz, die in 400 ccm Alkohol gelöst waren, wurden am Palladiumkontakt bis zur Aufnahme von 300 ccm Wasserstoff (3/4 Mol) in der Wasserbadwärme hydriert. Beim Erkalten schied sich aus der Lösung unverändertes Ausgangsmaterial aus. Nach dem Abdestillieren des Alkohols blieb ein dunkelbraunes Oel zurück, das stark mit Kristallen durchsetzt war. Sie wurden durch Absaugen von dem Oel getrennt, mit Aether

gewaschen und mit viel Aether umkristallisiert. Sie bildeten hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 99—100°. Die Analyse ergab die Formel $C_{13}H_{14}O_6$ (X). Die Verbindung löste sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Aether. In alkoholischer Lösung trat mit Eisenchlorid Rotfärbung ein. Beim Erhitzen mit Natronlauge wurde Oxalsäure abgespalten. Ausbeute: 3,2 g

3.214 mg Subst.; 6.920 mg CO_2; 1.574 mg H_2O.

gef. 58.72% C; 5.48 % H.

ber. 58.64% C; 5.30% H für $C_{13}H_{14}O_6$ (X).

Die Hydrierung wurde mit 10 g Substanz in 500 ccm Alkohol mit Palladiummohr als Katalysator in der Schüttelbirne wiederholt. Die Aufnahme an Wasserstoff betrug 2880 ccm (3.5 Mol). Durch Abdestillieren des Alkohols im Vakuum wurde ein rotbraunes, zähes Oel erhalten, das in Aether aufgenommen und durch Fällen von Schmieren mit Petroläther aufgehellt wurde. Nach dem Trennen von den ausgefallenen Verunreinigungen wurde mit Petroläther ein zähflüssiges, rotes Oel gefällt. Die überstehende Lösung wurde im Vakuum eingedampft.

Aufarbeitung der Fällung.

4.2 g des ausgefallenen Oeles wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und mit 10 g Essigsäureanhydrid (7 Mol) 5 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde zur Beseitigung des unverbrauchten Anhydrids mit Wasser durchgeschüttelt, das Chloroform abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein rotbrauner, zähflüssiger Rückstand, der in Wasser gelöst und von Verunreinigungen abfiltriert wurde. Die wässerige Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in ätherischer Lösung mit So-

da geschüttelt. Nach dem Trennen der beiden Schichten wurde die Aetherlösung nochmals mit Soda, und die Sodalösung nochmals mit Aether extrahiert. Die zusammengehörigen Lösungen wurden vereinigt.

Der Sodaauszug wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure ausgeäthert, und der Aether nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vakuum abdestilliert. Es blieb ein rotbraunes Oel zurück. Die Analyse stimmt für $C_{13}H_{16}O_7$ (V). Die Verbindung war leichtlöslich in Alkohol, Aceton und Soda, schwer in Aether und Wasser. Mit Eisenchlorid trat Rotfärbung ein.

Ausbeute: 2,2 g

0.1082 g Subst.; 0.2186 g CO_2; 0.0568 g H_2O.

gef. 55.10% C; 5.86% H.

ber. 54.93% C; 5.67% H für $C_{13}H_{16}O_7$ (V).

Die ätherische Lösung, die den Sodaunlöslichen Anteil enthielt, wurde im Vakuum eingedampft. Dabei blieb ein rotbraunes Oel zurück, das durch mehrmaliges Umfällen aus Aether mit Petroläther gereinigt wurde. Die Analyse ergab die Formel $C_8H_{12}O_4$ (VI). Das Oel löste sich leicht in Aether, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol. Die Enolreaktion mit Eisenchlorid war positiv. Ausbeute: 0,7 g

0.1133 g Subst.; 0.2329 g CO_2; 0.0694 g H_2O.

gef. 56.06% C; 6.85% H.

ber. 55.81% C; 7.02% H für $C_8H_{12}O_4$ (VI).

Aufarbeitung der Lösung.

Die nach dem Fällen mit Petroläther geklärte Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand (5.2 g) in 50 ccm Chloroform gelöst und mit 12.5 g Essigsäureanhydrid (7 Mol) 5 Stunden am Rückfluß zum Sieden

gebracht. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser vom unverbrauchten Anhydrid befreit. Das Chloroform wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum abdestilliert. Der zähflüssige, braunrote Rückstand wurde in ätherischer Lösung mit Soda durchgeschüttelt. Nach dem Trennen der Schichten wurde die Aetherlösung mit Soda, und die Sodalösung mit Aether extrahiert. Die zusammengehörigen Auszüge wurden vereinigt.

Der Sodaextrakt wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure ausgeäthert. Die Aetherlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Nach mehrmaligem Umfällen des Rückstandes aus ätherischer Lösung mit Petroläther blieb ein rotbraunes, zähes Oel zurück von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_4$. Es löste sich leicht in Alkohol, Aceton, Soda und Natronlauge, schwer in Aether. Mit Eisenchlorid gab es in alkoholischer Lösung Enolfärbung. Nach dem Lösen in Soda und Ansäuern mit Essigsäure gab es mit Bleiacetat ein Bleisalz. Ausbeute: 1,4 g

0.1208 g Subst.; 0.2473 g CO_2; 0.0697 g H_2O.

gef. 55.83% C; 6.46% H.

ber. 56.07% C; 6.59% H für $C_{10}H_{14}O_5$.

Beim Eindampfen der Aetherlösung im Vakuum wurde ein rotbraunes, zähes Oel erhalten, das durch Umfällen aus ätherischer Lösung mit Petroläther gereinigt wurde. Die Analyse ergab die Formel $C_{13}H_{18}O_6$ (XI). Die Verbindung war leichtlöslich in Aether, Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol. Die Enolreaktion in alkoholischer Lösung war positiv. Beim Kochen mit Natronlauge spaltete das Oel keine Oxalsäure ab.

Ausbeute: 2,8 g

0.1364 g Subst.; 0.2903 g CO_2; 0.0915 g H_2O.

gef. 58.05% C; 7.51% H.

ber. 57.76% C; 7.71% H für $C_{13}H_{18}O_6$.

Molekular-Gewichts-Bestimmung in Campher:
0.0118 g Subst.; 0.1426 g Campher; 12° Depression.

gef. 276; ber. 270 für $C_{13}H_{18}O_6$ (XI).

Die Reduktion wurde mit 10 g der hellgelben Modifikation (Drusen, Smp. 127°) in 500 ccm Alkohol in der Wärme wiederholt. Es wurden 1440 ccm Wasserstoff (2 Mol) aufgenommen. Nach dem Erkalten wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es blieb ein rotes, zähes Oel zurück, das reichlich Kristalle enthielt, die sich als Ausgangsmaterial erwiesen. Das Oel wurde dann in alkoholischer Lösung bei 15 Atm. Anfangsdruck und 75° im Rührautoklaven hydriert. Nach 7 Stunden wurde die Reduktion abgebrochen, und das Lösungsmittel im Vakuum zum Teil abdestilliert. Die Lösung wurde durch Ausfällen von Schmieren mit Petroläther aufgehellt und im Vakuum eingedampft. Es blieb ein dickflüssiges, gelbes Oel zurück, das in Wasser aufgenommen wurde. Nach dem Trennen von wenig Ungelöstem wurde die wässerige Lösung im Vakuum eingedampft. Die Analyse stimmte für die Formel $C_{13}H_{16}O_7$ (V). Das Oel löste sich leicht in Alkohol, Aceton und Wasser, schwer in Aether. In Soda und Natronlauge löste es sich mit schwachroter Farbe. In alkoholischer Lösung trat mit Eisenchlorid Rotfärbung ein. Ausbeute: 3.6 g

0.1892 g Subst.; 0.3817 g CO_2; 0.0972 g H_2O.

gef. 55.02% C; 5.75% H.

ber. 54.93% C; 5.67% H für $C_{13}H_{16}O_7$ (V).

Untersuchung des 6-(Cyclopentatrionyl-carbinol)-1,4-pyron-2-carbonsäureäthylesters (XXII) $C_{14}H_{16}O_{10}$

1) Spaltung mit Natronlauge.

Eine eingewogene Menge wurde mit 75 ccm 15%iger Natronlauge 30 Minuten auf dem lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wurde die abgespaltene Oxalsäure in der Wärme mit Calciumchlorid gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure gelöst und warm mit n/10 Kaliumpermanganatlösung titriert.

0.3670 g Subst.; 48.3 ccm n/10 $KMnO_4$.

gef. 0.2174 g Oxalsäure.

ber. 0.2149 g für 2 Mol abgespaltene Oxalsäure.

2) Spaltung mit Barytlauge.

2 g Substanz wurden mit 100 ccm gesättigter Barytlauge 5 Minuten auf dem Luftbad zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei braunrot. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und als Bariumoxalat identifiziert. Das Filtrat wurde salzsauer gemacht und ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Aethers über Natriumsulfat wurden mit Petroläther Verunreinigungen ausgefällt, und durch Eindampfen der Lösung ein gelbgrauer Rückstand erhalten. Er wurde mit Aether digeriert und von Ungelöstem abfiltriert. Im Filtrat wurde mit Petroläther ein heller Niederschlag erhalten, der abfiltriert und verworfen wurde. Durch Eindampfen des Filtrates im Vakuum wurde eine farblose, klein-kristalline Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_5$ (XXI) gewonnen, Schmelzpunkt 200° u. Z. Die Substanz löste sich leicht in Aceton und Aether, schwer in Alkohol. In alkoholischer Lösung trat mit Eisenchlorid keine Rotfärbung ein.

3,393 mg Subst.; 7,576 mg CO_2; 1,603 mg H_2O.

gef. 60,90% C; 5,29% H.

ber. 61,01% C; 5,12% H für $C_{12}H_{12}O_5$ (XXI)

3) Alkoholyse.

10 g der Verbindung $C_{14}H_{16}O_{10}$ wurden in alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt. Nachdem der größte Teil des Lösungsmittels verdampft war, blieb ein dunkelbraunes zähflüssiges Oel zurück, das in Aether gelöst wurde. Mit Petroläther wurden zunächst harzige Verunreinigungen ausgefällt, und dann ein zähflüssiges Oel, das nach mehrfachem Umfällen aus ätherischer Lösung mit Petroläther die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_6$ (XXIII) hatte. Das Oel löste sich leicht in Alkohol, Aether und Aceton. Die Enolreaktion mit Eisenchlorid war positiv. Ausbeute: 0,5 g

0,1073 g Subst.; 0,2216 g CO_2; 0,0567 g H_2O.

gef. 56,33% C; 5,91% H.

ber. 56,96% C; 5,55% H für $C_{12}H_{14}O_6$ (XXIII).

Die über dem ausgefällten Oel stehende Lösung wurde im Vakuum eingedampft, und als Rückstand ein dünnflüssiges, rotbraunes Oel erhalten, das im Vakuum destilliert wurde. Durch Rektifikation wurden zwei Fraktionen gewonnen. Die erste ging bei 116—118° bei 20 mm, die zweite bei 160—165° bei 20 mm über. Die erste (5,1 g) wurde durch Siede- und Schmelzpunkt als Acetonoxalester erkannt. Die zweite Fraktion (0,9 g) war ein gelbes, zähflüssiges Oel von der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_6$ (XXIV). Es löste sich leicht in Aether und Aceton, schwer in Alkohol. Mit Eisenchlorid trat Rotfärbung ein.

0.1058 g Subst.; 0.2245 g CO_2; 0.0624 g H_2O.

gef. 57.87% C; 6.60% H.

ber. 57.77% C; 6.71% H für $C_{13}H_{18}O_6$ (XXIV).

4) Hydrierungen.

a) Hydrierung mit Natriumamalgam.

5 g Substanz wurden kalt in 100 ccm Alkohol gelöst, mit 20 ccm konz. Salzsäure in 80 ccm Wasser angesäuert und portionsweise mit 140 g 3%igem Natriumamalgam (7 Mol H_2) versetzt. Während der Reaktion erwärmte sich die Lösung, und die ursprünglich gelbbraune Farbe verschwand. Nach Beendigung der Reaktion wurde vom Quecksilber abfiltriert, und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Neben einem braunen Oel schieden sich große Mengen Kochsalz ab. Aus diesem Gemisch wurde das Oel mit Alkohol extrahiert. Das beim Eindampfen dieses Extraktes zurückbleibende Oel wurde in wenig Eisessig gelöst und mit Essigsäureanhydrid am Rückfluß erwärmt. Auf 6 g Substanz wurden 6 g Anhydrid (9 Mol) angewandt. Während der Behandlung färbte sich das Gemisch dunkelbraun. Nach dem Erkalten wurden der Eisessig und das Anhydrid im Vakuum abdestilliert. Der braune, teils ölige, teils kristalline Rückstand wurde mit Aether von den anhaftenden Spuren des Lösungsmittels befreit, in Wasser aufgenommen, und die Lösung ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Aethers im Vakuum konnte mit Petroläther eine feste Substanz extrahiert werden, die durch Ausfällen von Verharzungsprodukten aus ätherischer Lösung mit Petroläther gereinigt wurde. Die dekantierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Es blieben fast farblose Kristalle zurück, die sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, schwer in Petroläther lö-

sten. Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{18}O_8$ (XXV). Enolfärbung trat mit Eisenchlorid nicht ein. Beim Kochen mit Natronlauge wurde keine Oxalsäure abgespalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 126°. Ausbeute: 0,8 g

2.668 mg Substanz; 5.227 mg CO_2; 1.639 mg H_2O.

gef. 53.43% C; 5.85% H.

ber. 53.50% C; 5.77% H für $C_{14}H_{18}O_8$ (XXV).

b) Katalytische Hydrierungen.

5 g der Verbindung wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur mit Palladium als Katalysator in der Schüttelbirne hydriert. Dabei wurde die anfangs gelbe Lösung fast farblos. Nach einer Aufnahme von 400 ccm Wasserstoff (1 Mol) wurde die Reduktion abgebrochen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum wurde aus dem öligen Rückstand durch Absaugen Ausgangsmaterial zurückerhalten. Das durchgesaugte Oel wurde nach dem Lösen in Aether durch Fällen von Schmieren aufgehellt, und aus der klaren Lösung mit Petroläther ein dickflüssiges, gelbes Oel gefällt. Nach dem Umfällen aus Aether mit Petroläther gab die Substanz das Analysenresultat $C_{14}H_{20}O_{10}$ (XXV). Die Verbindung löste sich leicht in Alkohol, Aether und Aceton, schwerer in Wasser. In alkoholischer Lösung trat mit Eisenchlorid Rotfärbung ein. Beim Kochen mit Natronlauge wurde Oxalsäure abgespalten.

Ausbeute: 3,1 g

0.1498 g Subst.; 0.2626 g CO_2; 0.0800 g H_2O.

gef. 47.81% C; 5.97% H.

ber. 48.27% C; 5.79% H für $C_{14}H_{20}O_{10}$ (XXVI).

Die Hydrierung wurde mit 10 g Substanz in 5%iger alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur in der Schüttelbirne wiederholt. Es wurden 3400 ccm Wasserstoff (5 Mol) verschluckt. Der Alkohol wurde danach im Vakuum abdestilliert, und das zurückgebliebene hellgelbe, dünnflüssige Oel in Aether aufgenommen. Auf Zusatz von Petroläther fielen zuerst Verunreinigungen aus, dann ein dünnflüssiges gelbes Oel. Es wurde nochmals aus Aether mit Petroläther umgefällt. Die Analyse stimmte für $C_{12}H_{18}O_8$ (XXVII). Das Oel löste sich leicht in Alkohol, Aceton und Aether, schwerer in Wasser. In wässeriger Lösung trat mit Eisenchlorid keine Enolfärbung ein; gegen Kongopapier reagierte die Substanz sauer. Beim Kochen mit Natronlauge wurde keine Oxalsäure abgespalten. Ausbeute: 4,4 g

0.1527 g Subst.; 0.2794 g CO_2 ; 0.0868 g H_2O.

gef. 49.90% C; 6.36% H.

ber. 49.64% C; 6.22% H für $C_{12}H_{18}O_8$ (XXVII).

Titration: 0.1564 g Subst.; 5.20 ccm n/10 NaOH

gef. 20.8 mg NaOH.

ber. 21.5 mg NaOH.

Die über der Fällung stehende Lösung wurde dekantiert und im Vakuum eingedampft. Als Rückstand blieb ein fast farbloses Oel, das in Wasser aufgenommen und von Ungelöstem abfiltriert wurde. Die wässerige Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Das zurückgebliebene Oel hatte die Formel $C_{10}H_{16}O_6$ (XXVIII). Es war leichtlöslich in Alkohol, Aceton und Aether, schwerer in Wasser; es reagierte gegen Kongopapier sauber und gab mit Eisenchlorid Enolfärbung. Mit Bleiacetat bildete sich kein Salz; nach dem Kochen mit Natronlauge war keine Oxalsäure nachweis-

bar. Ausbeute: 2,1 g

0.1771 g Subst.; 0.3380 g CO_2; 0.1140 g H_2O.

gef. 52.05% C; 7.20% H.

ber. 51.72% C; 6.94% H für $C_{10}H_{16}O_6$ (XXVIII).

Titration: 0.2210 g Subst.; 10.5 ccm n/10 NaOH.

gef. 42.0 mg NaOH.

ber. 38.1 mg NaOH.

Spaltung von $C_{10}H_{16}O_6$ mit Natronlauge.

0,8 g der Verbindung $C_{10}H_{16}O_6$ wurden mit 25 ccm 15%iger Natronlauge etwa 1½ Stunden auf dem Luftbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherauszug wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vakuum eingedampft. Es blieb ein fast, farbloses Oel zurück, das in Wasser gelöst und vom Ungelösten abfiltriert wurde. Durch Eindampfen der wässerigen Lösung im Vakuum wurde ein Oel der Formel $C_6H_{12}O_4$ (XXIX) erhalten. Es löste sich leicht in Alkohol, Aether und Aceton, schwerer in Wasser. Es spaltete beim Kochen mit Natronlauge keine Oxalsäure ab; die Enolreaktion war negativ Ausbeute: 0,2 g

0.0984 g Subst.; 0.1769 g CO_2; 0.0683 g H_2O.

gef. 49.03% C; 7.76% H.

ber. 49.32% C; 8,16% H für $C_6H_{12}O_4$ (XXIX).

Der Wasserstoffwert ist infolge Lactonisierung zu niedrig gefunden.

5 g Substanz wurden in 5%iger alkoholischer Lösung in der Schüttelbirne bei Zimmertemperatur hydriert. Nach einer Aufnahme von 1100 ccm Wasserstoff (fast 4 Mol) wurde die Reduktion im Autoklav bei 10 Atm. Anfangsdruck fortgesetzt. Nach dem ersten Tag war die Lösung

schwach rot gefärbt. Die Temperatur wurde dann auf 60° erhöht, bei gleichem Druck. Danach war die Rotfärbung intensiver geworden. Die Hydrierung wurde dann noch zwei Tage bei 150° und 10 Atm. durchgeführt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols blieb ein braunes, zähflüssiges Oel zurück. Dieser Rückstand wurde zuerst mit Aether, dann mit Aceton extrahiert, und der Rest wurde in Wasser aufgenommen.

Der ätherische Auszug wurde im Vakuum eingedampft. Der dünnflüssige, ölige Rückstand wurde zentrifugiert, wodurch sich zwei Schichten bildeten, von denen die obere, fast farblose, abgehebert wurde. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}$ (XXX). Das Oel löste sich leicht in Alkohol, Aether und Patroläther. Ausbeute: 0,2 g

0.0912 g Subst.; 0.2926 g CO_2; 0.1030 g H_2O.

gef. 87.50% C; 12.64% H.

ber. 87.72% C; 12.28% H für $C_{12}H_{20}$ (XXX).

Die untere Schicht und der Eindampfungsrückstand des Acetonextraktes wurden der Vakuumdestillation unterworfen, und die Destillate unter vermindertem Druck rektifiziert. Es wurden so zwei Fraktionen gewonnen:

1. 110° — 115° bei 15 mm (0,3 g)
2. 135° — 140° „ „ „ (0.5 g)

Beide Fraktionen waren hellgelbe, dünnflüssige Oele, die mit Eisenchlorid keine Enolreaktion gaben und ammoniakalische Silbernitratlösung nicht reduzierten. Sie lösten sich leicht in Alkohol, Aether und Aceton. Die Analyse ergab für die Fraktion 110—115° die Formel $C_7H_{14}O_3$ und für die Fraktion 135—140° die Formel $C_8H_{14}O_5$.

0.1476 g Subst.; 0.3096 g CO_2 ; 0.1250 g H_2O.

gef. 57.21% C; 9.48% H.

ber. 57.53% C; 9.66% H für $C_7H_{14}O_3$

0.1560 g Subst.; 0.2888 g CO_2 ; 0.1018 g H_2O.

gef. 50.49% C; 7.30% H.

ber. 50.52%C; 7.42%H für $C_8H_{14}O_5$

Der Auszug mit Wasser wurde im Vakuum eingedampft. Das dabei erhaltene Oel wurde nochmals in wenig Wasser gelöst und mit Petroläther ein Oel gefällt. Die überstehende Lösung wurde nach dem Dekantieren im Vakuum eingedampft. Es blieb ein zähflüssiges Oel zurück, das nach einigen Tagen zu kristallisieren begann, Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_2H_4O_3$. In seinem Verhalten stimmte es mit dem der Glykolsäure überein. Ausbeute, 1,1 g

0.1363 g Subst.; 0.1606 g CO_2 ; 0.0666 g H_2O.

gef. 31.56% C; 5,46% H.

ber. 31.58% C; 5.30% H für $C_2H_4O_3$.

Untersuchung von Oxalyldiaceton.

1) Spaltung mit Natronlauge.

Eine eingewogene Menge Oxalyldiaceton wurde mit 20 ccm 15%iger Natronlauge auf dem Luftbad zum Sieden erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung dunkelrot. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wurde die abgespaltene Oxalsäure mit Calciumchlorid gefällt. Das abfiltrierte Calciumoxalat wurde als Sulfat bestimmt.

0.2958 g Subst.; 0.1634 g $CaSO_4$.

gef. 0.1080 g Oxalsäure.

ber. 0.1020 g für ein Mol abgespaltene Oxalsäure.

2) Katalytische Hydrierung.

2 g Substanz wurden in 1%iger alkoholischer Lösung mit Palladiummohr als Katalysator in der Schüttelbirne bei Zimmertemperatur hydriert. Die Aufnahme an Wasserstoff betrug 460 ccm (fast 3 Mol). Während der Hydrierung verschwand die ursprünglich schwach grüne Farbe. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein dünnflüssiges, gelbes Oel mit pfefferminzähnlichem Geruch zurück. Es wurde durch Umfällen aus ätherischer Lösung mit Petroläther gereinigt. Die Analyse stimmte für $C_8H_{14}O_4$ (IX). Mit Eisenchlorid trat in alkoholischer Lösung Enolfärbung ein. Die Verbindung löste sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Aether. Mit Bleiacetat bildet sich kein Salz. Ausbeute: 1,7 g

0.1696 g Subst.; 0.3442 g CO_2; 0.1191 g H_2O.

gef. 55.35% C; 7,86% H.

ber. 55.17% C; 7.53% H für $C_8H_{14}O_4$ (IX).

Diese Arbeit wurde im Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin (Direktor Prof. Dr. Dr. Ing e. h., Binz) auf Veranlassung von Herrn Privat-Dozent Dr. Erich Lehmann ausgeführt. Ich bin Herrn Privat-Dozent Dr. E. Lehmann für seine Unterstützung und Beratung zu großem Dank verpflichtet.

LEBENSLAUF.

Ich, Alfred Steilberg, wurde am 1. August 1905 als Sohn des damaligen Hauptmann Alfred Steilberg und seiner Ehefrau Helene in Mainz geboren. Von Ostern 1912 bis Ostern 1914 besuchte ich die Vorschule des damaligen Großherzogl. Gymnasiums in Mainz, und nach kurzem Besuch der Vorschule in Metz, die Vorschule des damaligen Königl. Hohenzollern-Gymnasiums in Düsseldorf. Ostern 1915 trat ich in die Sechsta dieser Anstalt ein, an der ich bis Ostern 1920 blieb. Von da an besuchte ich das Staatl. Gymnasium in Linz am Rhein, wo ich Ostern 1926 die Reifeprüfung bestand. Im Sommersemester 1926 ließ ich mich an der Universität Berlin immatrikulieren um Chemie zu studieren. Die praktischen Arbeiten erledigte ich im Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule. Am 3. 11. 1928 legte ich den ersten Teil des Verbandsexamens bei Herrn Prof Dr. Binz ab. Zum Sommersemester 1929 ließ ich mich an der Universität Bonn immatrikulieren, wo ich am 27. 10. 1930 bei Herrn Prof. Dr. Pfeiffer den zweiten Teil des Verbandsexamens ablegte. Von Januar 1931 bis Juli 1932 war ich mit vorliegender Arbeit beschäftigt.